



## 特許願 (A)

(昭和51年8月26日)  
特許庁長官 審査英達殿

## 1. 発明の名称

チタンカブリコロウショクイ  
電気酸化物除去触媒

## 2. 発明者

フジワレフジドウシカイギン  
神奈川県横浜市北区西園寺1-1  
田畠洋

## 3. 特許出願人

神奈川県横浜市神奈川区宮町2番地  
(592) 日産自動車株式会社  
代表者 増越泰雄

## 4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区麹町3丁目2番4号  
国山ビルディング7階 電話 (03) 22415 (代)(5925) 氏名 斎藤杉村暁秀  
(はか名)

⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 51-91890

⑬公開日 昭51(1976)8.12

⑫特願昭 50-11846

⑭出願日 昭50(1975)1.30

審査請求 未請求 (全4頁)

## 序内整理番号

6F18 4A  
730F 4A  
6P41 4L

## ⑮日本分類

19(P)G11  
1(X)A11  
F1 D51⑯Int.CI<sup>2</sup>B01J 23/76H  
B01J 23/46  
B01D 59/34  
F01N 3/15

例えば白金系金属触媒は自動車の燃料に含まれる物による被毒が著しく、また金属酸化物は酸化還元気、あるいは還元還元気で用いられる場合、時間の経過と共に触媒自身がその環境により変化してしまう欠点を有する。最近これらの環境に適した触媒の代り、ペロスカイト型の結晶構造を有する金属の複合酸化物を触媒として用いる方法が考案されている。これらの触媒は各種環境に強いという利点はあるが、電気酸化物の除去という点でまだ十分の性能を有するものはない。

本発明の目的は上記従来の触媒の欠点を無くし、電気酸化物の除去率が高く且つ寿命の長い排気ガス用の電気酸化物除去触媒を提供せんとするにある。

この本発明の触媒は次の一般式

$$La_0.7 Rh_{\alpha} Al_{0.5} Co_{0.2} Pd_{\beta} Ru_{0.4} O_3 - r \quad (1)$$

(但し  $\alpha + \beta = 0.2$ ,  $0.1 \leq \alpha \leq 0.2$ ,  $0 \leq \beta \leq 0.1$ ,  $0 \leq r \leq 0.4$ , Lはランタン Laまたはイットリウム Yの単離または複数元素、Aは鉄 Feまたはニッケル Niの単離または複数元素) で表わされる複合酸化物触媒。

## 明細書

## 1. 発明の名称 電気酸化物除去用触媒

## 2. 特許請求の範囲

## 次の一般式

$$La_0.7 Rh_{\alpha} Al_{0.5} Co_{0.2} Pd_{\beta} Ru_{0.4} O_3 - r \quad (1)$$

(但し  $\alpha + \beta = 0.2$ ,  $0.1 \leq \alpha \leq 0.2$ ,  $0 \leq \beta \leq 0.1$ ,  $0 \leq r \leq 0.4$ , Lはランタン Laまたはイットリウム Yの単離または複数元素、Aは鉄 Feまたはニッケル Niの単離または複数元素) で表わされる複合酸化物触媒から成ることを特徴とする。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は排気ガス、特に自動車の排気ガス中の電気酸化物の除去に対する複数の電気酸化物触媒に関するものである。

最近の自動車の排気ガス規制において、排気ガス中の電気酸化物を除去する方法の一つとして触媒を用いる方法が考案されている。これまで白金系金属、金属酸化物などの触媒が最も多く研究されているが、これ等の触媒は欠点が多く、実用に供する程度に性能の良い触媒は開発されていない。

特開昭51-91890(2)

着剤を用いて組体に付着させる方法によると、生成した触媒の性能が前述の方法で製造した触媒の性能より悪い。

組体に触媒を構成する金属の水溶液を付着させる際最初にランタンまたはイフトリウムの單独または両者を混合し、その水溶液をつくつて組体に付着させ、焼成することにより組体にランタンまたはイフトリウムの酸化物を形成する。しかる後他の金属の化合物の水溶液をつくり、ランタンおよび/またはイフトリウムと同様の方法で組体に付着させて焼成することにより触媒を製造する方法は一層好ましい方法である。

本発明を次の実験例および参考例により説明する。

#### 実験例 1

硝酸ランタン 24.239g、硝酸ロジウム 3.312g、硝酸第1鉄 0.088g、硝酸ニフェル 3.810g、硝酸コバルト 4.670g、塩化ペラジウム 1.420g、三塩化ルテニウム 3.380gを適量の蒸留水に溶解し、微かに沸騰発泡した。生成物をメノウ乳鉢にてよくす。

り湯せ水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した後、空気雰囲気中 770°C で 1.5 時間か焼して酸化物の粉末を得た。生成物は  $\text{LaFeO}_3$  の X 線解析図と同様の解析図を示した。

上記組成の高活性を触媒を得るために下記に述べるような調製方法を行なつた。

見掛け体積 600 ~ 650 ml のヘニカム状組体にアルミナコーティング溶液を用いてアルミナコーティングした（アルミナコーティング溶液はアルミナ粉として刃歯粉を含むアルミナゾルにアーバルミナ粉末をアルミナゾルに対し重量比では ~ 4.7 に混合したものをおよそ 1ml で攪拌して製造した）。このアルミナコーティングされたヘニカム状組体を 800°C で 4 時間程度乾燥した後空気雰囲気中 650°C で 2 時間か焼した。

硝酸ランタン 24.230g を蒸留水 360 ml に溶解し、上記のヘニカム状組体をランタン溶液に含浸し、乾燥後空気雰囲気中 750°C で 1.5 時間か焼してヘニカム状組体上にランタン酸化物を得た。

次に上記処理した組体を、蒸留水 360 ml 中に硝

酸ロジウム 3.312g、硝酸第1鉄 0.088g、硝酸ニフェル 3.810g、硝酸コバルト 4.670g、塩化ペラジウム 1.420g、三塩化ルテニウム 3.380g を含有する溶液に溶解含浸し、引きあげた後還元性ガス（堿化水素）中にしばらく放置（34 / ml で 3 分程度）した後、水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した。この様に処理した組体を空気雰囲気中 770°C で 1.5 時間焼成して次の組成

$\text{La}_{0.7}\text{Rh}_{0.1}\text{Y}_{0.085}\text{Si}_{0.25}\text{Co}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3 - \gamma$  を有する触媒を得た。

#### 実験例 2

見かけ体積 600 ~ 650 ml のセラミックスヘニカム状組体に実験例 1 と同様にアルミナコーティング溶液をコーティングし、約 800°C 回度で約 4 時間乾燥した後、空気雰囲気中 650°C で 2 時間か焼して組体を得た。

次に蒸留水 360 ml に硝酸イフトリウム (3.410g) を溶解し、上記組体を含浸し、空気雰囲気中 750°C で 1.5 時間か焼し、イフトリウムの酸化物を得た。生成したイフトリウム酸化物をさらに蒸留水 360 ml

特開昭51-91890(3)

中性硝酸ロジウム 3.2009 , 銀酸銅 / 銀 11.1899 , 銀  
ニッケル 8.0389 , 銀酸コバルト 6.9649 , 塩化パラジ  
ウム 1.9639 やおよび三塩化ルテニウム 11.3939 を含有  
する溶液に浸漬、含浸した後、強化水素雰囲気中  
( 2L/min 程度 ) にしばらくさらした。然る後  
水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した後、空気雰  
囲気中 570°C で 1.5 時間焼成して触媒を得た。生  
成した触媒の組成は

$T_{0.7}Mn_{0.1}Fe_{0.25}Ni_{0.25}Pd_{0.1}Ru_{0.6}O_3 - r$   
であつた。

#### 実施例 3

見掛け半減 600 ~ 630 s のセラミックスヘニカ  
ム状固体に実施例 1 と同様にアルミニナコーティン  
グ板をコーティングし、約 500°C で約 4 時間焼  
した後、空気雰囲気中 630°C で 3 時間か焼して  
触体を得た。

次に蒸留水 360 mL に硝酸イソトリウム 0.4109 ,  
硝酸ロジウム 3.2009 , 銀酸銅 / 銀 11.1899 , 銀  
ニッケル 8.0389 , 銀酸コバルト 6.9649 , 塩化パラ  
ジウム 1.9639 やおよび三塩化ルテニウム 11.3939 を

含有する溶液に上記粗体を浸漬、含浸し、取り出  
した後、強化水素中 ( 2L/min ) にさらし、各元  
素を純化物として固定した。然る後実施例 1 と同  
様に処理して実施例 2 と同様の触媒を得た。

#### 参考例

硝酸ストロンチウム Sr ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 0.99 , 硝酸コ  
バルト Ba ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 6H<sub>2</sub>O 6.19 , 硝酸ランタン La ( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub>  
- 4H<sub>2</sub>O 7.29 を蒸留水に溶解し、その後に蒸発乾固し  
た。生成物をメノウ乳鉢ですりつぶし、空気中  
660°C で 3 時間焼成した。かかる操作で得られた  
ものを平均粒度 3 μ になるよう粉碎し、結合材  
とアルミニナゾルを混合しハニカム状粗体にコーテ  
イングしさらに常法により焼成した。生成した触  
媒は Sr<sub>0.2</sub>La<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> を有する組成を有した。

#### 比較例

実施例 1 やおよび 3 と同样法で製造した従来の  
触媒成物である参考例の各触媒を、一酸化窒素  
300ppm , 純化水素 300ppm , 一酸化炭素 1.5% ,  
水 10.0% , 水素窒素からなるガスを用いて性能評価  
を行つた。触媒評価は触媒完成時と耐久試験後

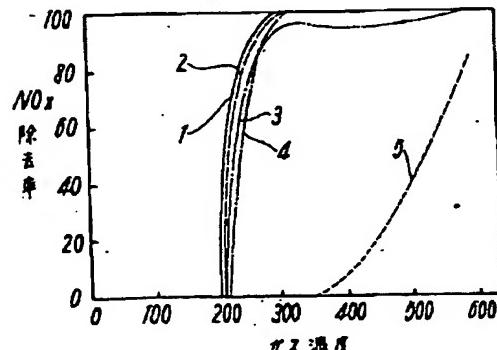
すなわち自動車のエンジンの排気管に触媒を取り付  
け 1 万 km 走行に相当する期間経過後耐久性を評  
価した。その結果を添付図に示す。但し参考例の  
触媒は活性が悪く、耐久試験は行わなかつた。

添付図面中曲線 1 および 2 はそれぞれ実施例  
1 で得た触媒の初期性質および耐久後性質を示し、  
曲線 3 および 4 はそれぞれ実施例 3 で得た触媒の  
初期性質および耐久後性質を示し、曲線 5 は参考  
例で得た触媒の初期性質を示す。実施例 3 も実施  
例 1, 2 とほぼ同様の性質を示した。

この評価試験でも明らかを如く、本発明の触媒  
は重晶成物の除去性が良く、しかも耐久性が  
良好であり、排気ガス処理用触媒として極めて有  
効である。

#### 図面の簡単な説明

添付図面は実施例 1 やおよび 3 並びに参考例の  
触媒の評価試験結果を示す曲線図である。



特開 昭51-91890 (4)

5. 添附書類の目録

- (1) 明細書 1 頁
- (2) 図 説 1 頁
- (3) 特許権利 1 頁
- (4) 委任状 1 頁

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

日本 パシフィック・エレクトロニクス  
神奈川県横浜市金沢区大通町 6-6-9  
木村 重吉 氏  
日本 パシフィック・エレクトロニクス  
神奈川県横浜市西区中原 3-3-20  
杉村 男一 氏

(2) 代理人

住所 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号  
国山ビルディング7階 電話(03)2241番(代)

(7206) 氏名 斯理士 杉村 奥作

BEST AVAILABLE COPY